

Photoelektrische Untersuchungen organischer Farbstoffe

(Auszug)

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich - Alexander - Universität Erlangen
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Artur Haus
aus Bamberg

Leipzig
Johann Ambrosius Barth · Verlag
1961

1961 № 105

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 1960

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Specht

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. W. Noddack

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Lange



Sonderdruck aus Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie,
Photophysik und Photochemie, Band 55 (1961), Heft 1-4

DK 771.534.21:535.215

Photoelektrische Untersuchungen organischer Farbstoffe

Von Walter Noddack †, Hans Meier und Artur Haus¹⁾

Aus dem Staatlichen Forschungs-Institut für Geochemie, Bamberg
Mit 17 Abbildungen

Einleitung

Die Umwandlung von Strahlungsenergie in elektrische Energie, von E. Becquerel (1) im Jahre 1833 entdeckt, ist das gemeinsame Kennzeichen einer Reihe von Erscheinungen, die als innerer lichtelektrischer Effekt [Gudden und Pohl (2)], äußerer lichtelektrischer Effekt [Hallwachs (3)], Sperrschichtphotoeffekt [B. Lange (4)] und Kristallphotoeffekt [Dember (5)] bekannt wurden.

Während diese Effekte an zahlreichen anorganischen Festkörpern große technische Bedeutung erlangten, schien eine entsprechende Wirkung des sichtbaren Lichtes auf organische Systeme zu fehlen. Denn die von Zcodro (6) bei Belichtung organischer Farbstoffschichten erstmals beobachteten geringen Leitfähigkeitsänderungen deuteten mehr auf einen mit dem Ausbleichprozeß des Farbstoffes verbundenen Nebeneffekt hin, als auf die Bildung elektronischer Ladungsträger. Obwohl in verschiedenen Untersuchungen die Abhängigkeit des lichtelektrischen Verhaltens der Farbstoffe von der Struktur — Wartanjan (7), Nelson (8) — oder der Einfluß verschiedener Gase — Petricaln (9) — und andere Zusammenhänge geprüft wurden, blieb diese Auffassung bis in jüngste Zeit vorherrschend. Dies lag hauptsächlich an der schwierigen experimentellen Handhabung organischer fester Stoffe, die unter Verwendung der allgemeinen Meßmethoden nur die Feststellung sehr geringer Leitfähigkeitsänderungen bei langen und intensiven Belichtungen erlaubten. Da darüber hinaus manchen Autoren auch der Nachweis dieser geringen Photoaktivität nicht gelang (10) — teilweise sah man den Effekt nur auf basische Farbstoffe beschränkt — wurden die Farbstoffe allgemein zu den photoelektrischen inaktiven Substanzen gezählt, die nur als Folge einer Erwärmung (11) oder eines unter Mitwirkung adsorbierter Wasserschichten ablaufenden Ausbleichvorganges eine geringe lichtelektrische Leitfähigkeit vortäuschten.

¹⁾ Dissertation, Erlangen 1960.

Diese Annahme ist jedoch nicht mehr als gültig anzusehen: Denn durch zahlreiche Untersuchungen (vgl. 12—19), die sich vor allem mit den bei kurzzeitiger Belichtung wahrnehmbaren Leitfähigkeitsänderungen der in speziellen Meßanordnungen vorliegenden Farbstoffe befaßten, wurde in den letzten Jahren der Beweis für eine wirkliche lichtelektrische Empfindlichkeit der organischen Systeme gegeben. Aus der weitgehenden Übereinstimmung des photoelektrischen Verhaltens organischer Farbstoffe mit dem anorganischer Photoleiter ging dabei hervor, daß der primäre Prozeß bei der Belichtung in der (trägheitslosen) Bildung elektronischer Ladungsträger innerhalb der Farbstoffschicht besteht. Photochemische Reaktionen oder sonstige Nebeneffekte (z. B. Erwärmung der Schicht) schieden damit als Ursache der Farbstoffphotoelektrizität aus, und zur Deutung des Dunkel- und Photoleitungsverhaltens erfolgte eine Übertragung des von anorganischen Festkörpern her bekannten Energiebändermodells auf die organischen festen Farbstoffe (vgl. hierzu 20). Mittels dieses Modells gelang nicht nur die theoretische Erfassung der an Farbstoffen beobachteten Effekte — beispielsweise die Deutung der auf Grund der Gasabhängigkeit nahegelegten Klassifizierung durch Annahme eines n-(Elektronen-) und p-(Defektelektronen-) Leitungsmechanismus (16) — sondern auch die Vorhersage bestimmter experimenteller Befunde.

Die vorliegende Arbeit dient u. a. der Festigung und Erweiterung dieses elektronischen Farbstoffleitungsmodells. Unter Verwendung empfindlicher Quersfeldanordnungen und neuer Längsfeldzellen wird dabei der Einfluß evtl. Verunreinigungen auf das lichtelektrische Verhalten der Farbstoffe geprüft, sowie die Sättigungsströme und Quantenausbeuten gemessen, und die Abhängigkeit der Quantenwerte von Konstitution, Schichtdicke und Elektrodenabstand bestimmt. Außerdem erfolgt eine Aussage über die freie Weglänge der Photoelektronen organischer Farbstoffe und die Untersuchung von Farbstoffkombinationen des n- und p-Typs.

Versuchsanordnung

Die Beobachtung der Photoaktivität organischer Farbstoffe ist weitgehend von Art und Beschaffenheit der verwendeten Zellen abhängig. Die von einigen Autoren (8, 10) in der Quersfeldanordnung benutzten Einstrichphotozellen (Elektrodenabstand etwa 1 mm) erwiesen sich beispielsweise für die lichtelektrische Prüfung der hochohmigen Farbstoffe als wenig geeignet und wurden deshalb durch Rasterzellen ersetzt, deren Herstellung ein einfaches „elektrisches“ Verfahren (16) ermöglicht. Im Prinzip erfolgt hierbei das Einritzen der mäanderförmigen Elektroden-trennungslinien in auf Glas oder Quarz aufgedampfte Metallschichten (Rhodium oder Silber) in der Weise, daß eine mit 6 Volt Gleichspannung

versehene Spitze über den entgegengesetzt geladenen Metallspiegel streicht und diesen an der Berührungsstelle quantitativ verdampft (Wechselspannung ergibt gezackte Strichränder). Alle durch mechanische Herstellung auftretenden Komplikationen, wie Beschädigung der Unterlage, unruhiger Stromfluß infolge örtlicher Kurzschlüsse usw. (21) werden dabei vermieden; darüberhinaus erlaubt die Verwendung einer durch Temperatureinfluß gebildeten Wolframdrahtspitze (22) die Anordnung von 200—300 Elektroden (Abstand $1 \cdot 10^{-3}$ cm!) auf einer Fläche von 23 mm $\varnothing$.

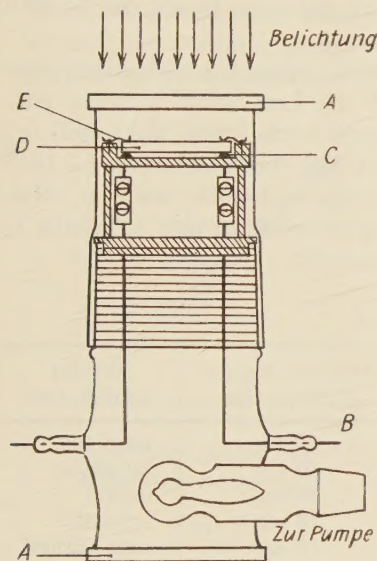


Abb. 1. Meßgefäß

- A: Planparallele Glasplatten
- B: Leitungsdrähte
- C: Leitsilberunterlage
- D: Photozelle
- E: Halterung

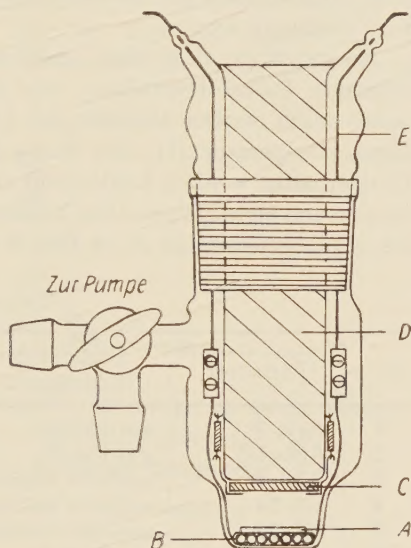


Abb. 2. Sublimationsgefäß

- A: Farbstoff
- B: Heizofen
- C: Photozelle
- D: Kühlfinger ($\sim 2^{\circ}\text{C}$)
- E: Stromzuführung (4 Ampere)

Die lichtelektrisch größte Empfindlichkeit kommt Längsfeldphotozellen zu, da einmal der Elektrodenabstand nur durch die geringe Farbstoffschichtdicke von 10^{-4} — 10^{-6} cm bedingt ist und zum anderen die gesamte zur Verfügung stehende Fläche ausgenutzt wird.

Das Problem eines einwandfreien Kontaktes zwischen dem auf einer verspiegelter Glasunterlage befindlichen Farbstoff und der Vorderelektrode wird durch unmittelbares Aufdampfen einer dünnen, eben noch leitenden Metallschicht gelöst. Eine zu starke Erhitzung des Farbstoffes und die von Amsler (23) bei ähnlichen Versuchen beobachteten Kurz-

schlüsse lassen sich dabei durch Verringerung der für den Verdampfungsprozeß im Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr) erforderlichen Heizzeit auf 2 sec (Heizströme 9 Ampere) infolge Verwendung elektrolytisch versilberter (oder vergoldeter) Glühspiralen [Elektrolyt $K(Ag(CN)_2)$] (24) umgehen. Denn dieser „Stromstoß“ reicht gerade aus, alles Silber unter Vermeidung einer Erwärmung des Gefäßes auf die im Abstand von 4 cm befindliche, und nur wenige Moleküle dicke Farbstoffschicht zu dampfen, ohne sie jedoch zu durchdringen.

Das die Photozellen enthaltende Meßgefäß zeigt Abb. 1. Es kann mit einer Hg-Diffusionspumpe verbunden und auf einen Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr evakuiert werden.

Einwandfreie, d. h. ohne „Löcher“ und andere Unregelmäßigkeiten behaftete Farbstoffschichten von 10^{-4} — 10^{-6} cm Dicke können entweder durch rasches Abziehen des Lösungsmittels (meist Methanol) bei Zimmertemperatur (7), oder besser durch Vakuumsublimation ($\sim 10^{-2}$ Torr) erhalten werden. Leider sind nur einige Farbstoffe, wie z. B. Rhodamine und Merocyanine ohne Zersetzung sublimierbar (25), s. Tabelle 1; das Sublimationsgefäß ist in Abb. 2 dargestellt.

Tabelle 1

Nr.	Farbstoff	Löslichkeit in Methanol	Heizzeit bis zur Sublimation	Art der Sublimation
1	Agfa 9	gut löslich	20 sec	schnell
2	Agfa 10	gut löslich	30 sec	langsam
3	FX 4	schlecht löslich	20 sec	mittel
4	FX 78	schlecht löslich	15 sec	schnell
5	FX 79	schlecht löslich	15 sec	sehr schnell
6	Rhodamin B	gut löslich	20 sec	mittel
7	Rhodamin S	gut löslich	10 sec	sehr schnell

Die Farbstoffe 1 mit 5 gehören zur Gruppe der Merocyanine.

Der elektrische Meßkreis [s. (13)] besteht aus Photozelle, Spannungsquelle (0,004 V bis 600 V regelbar), Schutzwiderstand und Zernicke-, Mirravi- oder Multiflex-Galvanometer (Empfindlichkeiten $1,3 \cdot 10^{-10}$ A/mm, $2,5 \cdot 10^{-8}$ A/mm, $2,8 \cdot 10^{-9}$ A/mm). Ein zum Ausgleich des Dunkelstromes nötiger Kompensationsstrom kann über Regulierwiderstände dem Hauptkreis entgegengeschaltet werden.

Die kurzzeitige Belichtung der Farbstoffschichten erfolgt mit einer Wolfram-Lampe und einem entsprechenden System von Linsen und Blenden (Abstand Lampe—Farbstoff 200 cm), zur Einstellung bestimmter Wellenlängen (4690—7035 Å) dient ein Christiansenfilter.

Über die Messung der Leerlaufspannung (Wechsellicht, Widerstandsverstärker) sowie der vom Farbstoff durchgelassenen, reflektierten

und absorbierten Lichtenergie (Hefnerlampe, Flächenthermosäule, Ulbricht-Kugel) wurde bereits an anderer Stelle berichtet (13).

V Versuchsergebnisse

1. Einfluß von Verunreinigungen

Fremdstoffe beeinflussen oft schon in Konzentrationen $< 10^{-4}$ (26) das lichtelektrische Verhalten anorganischer Halbleiter sehr wesentlich. Es lag deshalb nahe festzustellen, ob die Reinigung organischer Farbstoffe eine Änderung ihres lichtelektrischen Verhaltens bedingt. Als wirksamste Reinigungsmethode (27—29) kam die Säulenchromatographie über Al_2O_3 (einfache Unterdruckapparatur, Al_2O_3 der Aktivitäts-

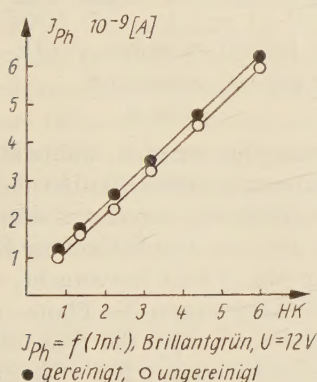


Abb. 3

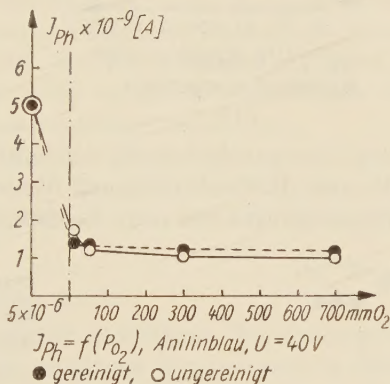


Abb. 4

stufe I und 4, fast neutral, der Firma Woelm) in nichtwässrigem Medium (Aceton, Chloroform, Methanol) zur Anwendung (30).

Da das letzte Chromatogramm der als Chloride und Oxalate vorliegenden Farbstoffe Kristallviolett, Malachitgrün, Parafuchsin, Hofmanns Violett, Brillantgrün und Anilinblau in jedem Falle einheitlich war, kann eine chemische Reinheit der chromatographierten Stoffe angenommen werden (29). Näheres über die Reinigung siehe (21).

Nachstehende Messungen vergleichen nun die lichtelektrischen Eigenschaften gereinigter und ungereinigter Farbstoffe: Abb. 3 zeigt den Photostrom J_{ph} als Funktion der Intensität (Int.), Abb. 4 als Funktion des Sauerstoffdruckes (P_{O_2} , Abb. 5 als Funktion der Spannung (U), und Abb. 6 gibt den Abklingstrom J_A als Funktion der Zeit an. Unter J_A wird hier der vom Ende der Belichtung bis zur Erreichung des ursprünglichen Dunkelwertes fließende Strom verstanden.

Würde die Leitfähigkeit der Farbstoffe auf einer Dotierung im Sinne anorganischer Halbleiter beruhen, müßte die Reinigung eine Vermin-

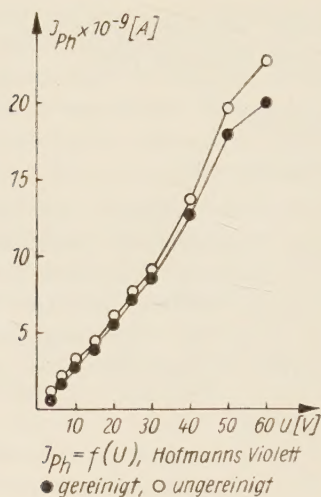


Abb. 5

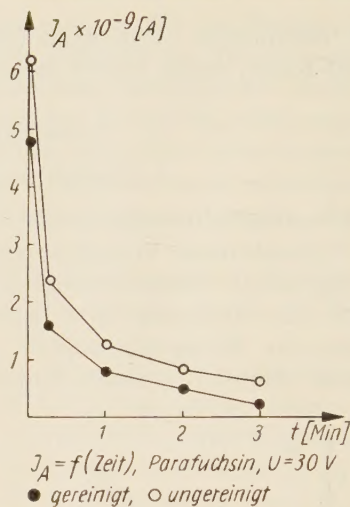


Abb. 6

derung oder gar Aufhebung der Leitfähigkeit hervorrufen, während im Falle einer Haftstellenwirkung dieser chromatographisch entfernbaren Verunreinigungen mit einer Leitfähigkeitserhöhung zu rechnen wäre.

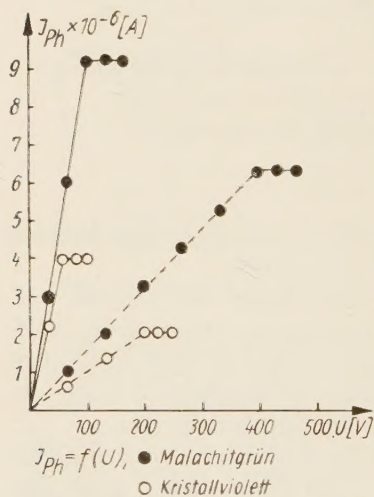


Abb. 7

Wie aber aus dem Verlauf der Kurven von Abb. 3 bis 6 hervorgeht, sind keinerlei Änderungen des Photo- und Abklingstromes oder der Sauerstoffabhängigkeit festzustellen. Die Zahl, Anordnung und Art der Störstellen wird demnach nicht verändert, ihre Ursache dürfte mehr in der mikrokristallinen Struktur der Gittergrenzen und den Fehlordnungen der Moleküle liegen.

Die Photoaktivität der handelsüblichen organischen Farbstoffe geht somit auf das Farbstoffmolekül selbst zurück, worauf bereits die mit dem Absorptionsspektrum übereinstimmende Wellenlängenabhängigkeit (25, 31, 32) oder die strukturellen Beziehungen des Effektes, die beispielsweise zur Klassifizierung der Farbstoffe (16) führten, hinweisen.

2. Sättigungsströme

Frühere Untersuchungen (13, 33) ergaben für die Quantenausbeute φ organischer Farbstoffe (Verhältnis der Zahl nachgewiesener Photoelek-

tronen zur Zahl absorbierter Lichtquanten) Werte in der Größenordnung von 10^{-3} . Die den Messungen zugrunde liegenden Photoströme zeigten dabei (bis auf Orthochrom *T*) wegen vorzeitiger Überschlüge keine Andeutung einer Sättigung (14) — man versteht darunter Konstanz des Photostromes trotz Spannungssteigerung — so daß den ermittelten φ -Werten sicher keine Endgültigkeit zukommen konnte. Erst die Verwendung der eingangs beschriebenen Photozellen ermöglicht nun in einigen Fällen eine ausreichende Erhöhung der angelegten Spannung *U*, um die Vergrößerung des Elektronenschubweges auf Elektrodenabstand herbeizuführen und damit alle gebildeten Photoelektronen nachzuweisen.

Hier wird ausnahmslos der bei kurzzeitiger Belichtung wahrnehmbare Photostrom gemessen, den man, obwohl nicht exakt die Guddensche Definition (34) erfüllend, als Primärstrom definieren kann (trägheitsloses Einsetzen bei Belichtung, Spannungs- und Intensitätsabhängigkeit), da er mit beweisend für eine wirkliche, nicht auf Ausbleichreaktionen oder andere Nebeneffekte zurückzuführende Lichtelektrizität ist.

Wie Abb. 7 zeigt, gehen die primären Photoströme von Kristallviolett und Malachitgrün in Quer- und Längsfeldanordnung bei hohen Feldstärken in eine Sättigung über, und erlauben somit die Bestimmung der Quantenausbeute.

3. Quantenausbeuten

In Tabelle 2 sind die bei kurzzeitiger Belichtung (Belichtungsdauer 1 sec, Vakuum $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ Torr) erhaltenen Quantenwerte φ zusammen-

Tabelle 2

Farbstoff	λ in Å	Schichtdicke [cm]	N_q	N_e	$\varphi = \frac{N_e}{N_q}$	Versuchsanordnung
Kristallviolett	5870	$3 \cdot 10^{-6}$	$31 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$	<i>Q</i>
Malachitgrün	6220	$1 \cdot 10^{-5}$	$137 \cdot 10^{12}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	<i>Q</i>
Brillantgrün	6220	$1 \cdot 10^{-4}$	$96 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{12}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	<i>Q</i>
Anilinblau	5980	$1 \cdot 10^{-4}$	$76 \cdot 10^{12}$	$2,6 \cdot 10^{12}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	<i>Q</i>
Hofmannsviolett	5870	$1 \cdot 10^{-4}$	$131 \cdot 10^{12}$	$2,4 \cdot 10^{12}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	<i>Q</i>
Parafuchsin	5495	$1 \cdot 10^{-4}$	$78 \cdot 10^{12}$	$1,1 \cdot 10^{12}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	<i>Q</i>
Pinacyanol	5765	10^{-6}	$40 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	$3,7 \cdot 10^{-1}$	<i>Q</i>
Agfa 10	6650	10^{-6}	$700 \cdot 10^{12}$	$3,1 \cdot 10^{14}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$	<i>L</i>
FX 79	6650	10^{-6}	$348 \cdot 10^{12}$	$0,6 \cdot 10^{13}$	$0,2 \cdot 10^{-1}$	<i>L</i>

mengestellt. Spalte 1 enthält die Farbstoffe, 2 die Wellenlängen des eingestrahlten Lichtes und 3 die jeweiligen Schichtdicken (ihnen kommt photoelektrisch große Bedeutung zu). Die Spalten 4, 5 bringen Angaben über N_q (Zahl der absorbierten Lichtquanten) und N_e (mit dem Galvanometer nachgewiesenen Photoelektronen), während Rubrik 6 die φ -Werte und 7 die Art der Versuchsanordnung (Q = Quersfeld, L = Längsfeld) angibt.

Die für Kristallviolett, Malachitgrün, Pinacyanol und Agfa 10 in der Größenordnung von 10^{-1} liegende Quantenausbeute ist also nicht mehr weit von dem nach der Theorie der inneren lichtelektrischen Erscheinungen zu erwartenden Wert 1 entfernt und läßt eine weitgehende Übereinstimmung mit der Quantenausbeute anorganischer Stoffe erkennen [z. B. AgCl : $\varphi = 0,3$ bis $0,6$ (35)].

Natürlich würden die aus Sättigungsströmen neu ermittelten Quantenausbeuten zahlreicher Farbstoffe auch weiterhin unter 10^{-1} liegen, denn in Analogie zu anorganischen Materialien gibt es unter den organischen Farbstoffen ebenfalls gute und schlechte Photoleiter.

Die Größenordnung der Quantenausbeute des kurzzeitig fließenden Photostromes kann als weiterer Beweis für den elektronischen Leitungsmechanismus der Photoelektrizität organischer Farbstoffe angesehen werden [vgl. (13)]; würden nämlich Photoströme auf Grund photochemischer Reaktionen (Ausbleichung) entstehen, wie einige Autoren annehmen, so müßte für $\varphi = 10^{-1}$ die Zerstörung der N -Moleküle einer Farbstoffschicht durch genau $10 \cdot N$ -Lichtquanten erfolgt sein. Trotz langer und intensiver Bestrahlung von Kristallviolett oder Pinacyanol ist jedoch, unter gleichzeitiger Beobachtung der Absorption des Farbstoffes, in keinem Falle eine Ausbleichung festzustellen. Auch dürfte bei einem Vakuum von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr — hier erreicht der Photoeffekt an Vakuumleitern seine größte Stabilität — die für photochemische Reaktionen nötige Gas- bzw. Feuchtigkeitkomponente fehlen.

Die Quantenausbeute organischer Farbstoffe hängt, abgesehen von der gewählten Versuchsanordnung, in charakteristischer Weise von der Schichtdicke, der Farbstoffstruktur und dem Elektrodenabstand ab.

a) Schichtdicke

Nach Tabelle 3 nimmt φ mit abnehmender Schichtdicke zu (gilt unterhalb $1 \cdot 10^{-6}$ cm nicht mehr), ein Verhalten, welches ebenfalls bei Messungen des Becquerel- (36) und äußeren Photoeffektes (37) sowie der photographischen Sensibilisierung (33, 38) beobachtet wird.

Als praktische Folgerung ergibt sich daraus die Notwendigkeit, die für lichtelektrische Versuche jeweils günstigste Schichtdicke empirisch festzustellen. Die Annahme, eine relativ dicke Schicht würde auf Grund

Tabelle 3

Farbstoff	Schichtdicke in cm	N_q	N_e	φ
Kristallviolett ..	$1 \cdot 10^{-5}$	$0,8 \cdot 10^{13}$	$137 \cdot 10^{12}$	$0,6 \cdot 10^{-1}$
	$7 \cdot 10^{-6}$	$1,14 \cdot 10^{13}$	$87 \cdot 10^{12}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$
	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	$31 \cdot 10^{12}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$
Pinacyanol . . .	$7 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{13}$	$237 \cdot 10^{12}$	$0,3 \cdot 10^{-1}$
	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	$113 \cdot 10^{12}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$
	$7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{13}$	$64 \cdot 10^{12}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$

ihrer stärkeren Absorption eine höhere Quantenausbeute ergeben, ist somit falsch.

b) Strukturabhängigkeit

Abgesehen von der strukturabhängigen Einteilung der Farbstoffe in Vakuum- und Sauerstoffphotoleiter ist der im Gegensatz zu den übrigen Triphenylmethanfarbstoffen hohe Photostrom von Kristallviolett und Malachitgrün auffällig. Die Ursache scheint hier in der Substitution der Wasserstoffatome von Aminogruppen durch Methylgruppen zu liegen (8, 39), während der Ersatz durch C_6H_5 - oder C_2H_5 - keinen wesentlichen Unterschied hervorruft. Die Quantenausbeuten von Parafuchsin, Hofmanns Violett, Brillantgrün und Anilinblau liegen ja innerhalb des kleinen Bereiches von $1,4 \cdot 10^{-2}$ bis $3,4 \cdot 10^{-2}$.

Eine Erklärung dürfte in der besonderen Wirkung der CH_3 -Gruppe zu sehen sein, die bereits in der Regel von Markownikow (40) und darüber hinaus der Hyperkonjugationstheorie Mullikens (41) zum Ausdruck kommt. Ob in Anlehnung an diese Theorie die quasi- π -Elektronen der C-H-Bindungen von Methylgruppen als alleinige Ursache für die Erhöhung des Photostromes angesehen werden können, sei dahingestellt. Es liegen hier ja zum Teil andere Verhältnisse vor, da keine benachbarte C = C-Doppelbindung, sondern eine „Stickstoffbrücke“ $-N \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ vorhanden ist.

Wegen der sonst analogen Grundstruktur der Triphenylmethanfarbstoffe kann die Differenz der Photoströme aber eindeutig dem verschiedenen Methylierungsgrad zugeschrieben werden.

c) Elektrodenabstand

Mit zunehmendem Elektrodenabstand ist bei konstanter Feldstärke und Schichtdicke eine Abnahme der Quantenausbeute zu verzeichnen. Tabelle 4 bringt als Beispiel eine Messung an Malachitgrün mit 5 Photorastern verschiedenen Elektrodenabstandes bei einer Elektrodenlänge von 6,5 cm. Die angelegten Spannungen werden dabei so gewählt, daß jeweils die gleiche Feldstärke resultiert.

Tabelle 4

Malachitgrün, $\lambda = 5870 \text{ \AA}$, Schichtdicke $= 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$, $E = 7125 \text{ V/cm}$

Elektrodenabstand in cm	N_e	N_q	φ
0,08	$3,1 \cdot 10^{11}$	$371 \cdot 10^{12}$	$0,09 \cdot 10^{-2}$
0,042	$3,1 \cdot 10^{11}$	$192 \cdot 10^{12}$	$0,16 \cdot 10^{-2}$
0,02	$3,25 \cdot 10^{11}$	$96 \cdot 10^{12}$	$0,34 \cdot 10^{-2}$
0,01	$3,4 \cdot 10^{11}$	$51 \cdot 10^{12}$	$0,66 \cdot 10^{-2}$
0,003	$2,5 \cdot 10^{11}$	$15 \cdot 10^{12}$	$1,57 \cdot 10^{-2}$

Nach (42) erklärt sich $\varphi = f(1/L)$ durch die Beziehung:

$$J_{Ph} = n_L \cdot e \cdot \frac{u}{L}$$

 L = Elektrodenabstand u = Geschwindigkeit der Ladungsträger n_L = Zahl der angeregten Elektronen.Für u kann besser die Beweglichkeit μ der Ladungsträger eingesetzt werden:

$$J_{Ph} = n_L \cdot e \cdot \mu \cdot E \cdot \frac{1}{L}$$

Unter der Annahme, die Absorption von N -Quanten würde in der Zeit t $\gamma \cdot N$ -Photoelektronen ins Leitungsband heben, deren mittlere Lebensdauer τ beträgt, gilt:

$$J_{Ph} = \frac{\gamma \cdot N}{t} \cdot e \cdot \tau \cdot \mu \cdot E \cdot \frac{1}{L}$$

und hieraus ergibt sich für die Quantenausbeute:

$$\frac{J_{Ph}/e}{N/t} = \frac{N_e}{N_q} = \varphi = \gamma \cdot (\tau \cdot \mu) \cdot \frac{E}{L},$$

es besteht also für φ Proportionalität mit E und $\frac{1}{L}$.

Beispiel

Eine Quantenausbeute von 10^{-2} wird erhalten

bei einem Elektrodenabstand $L = 1 \text{ mm}$ und $U = 10000 \text{ V}$,
 oder „ „ „ „ $L = 10^{-5} \text{ cm}$ „ „ $U = 1 \text{ V}$.
 (Der letzte Fall ist bei Längsfeldanordnung zu verwirklichen.)

Die Nichtbeachtung dieser Regel führt oft zu falschen Ergebnissen. So sind die von einigen Autoren gefundenen geringen Photoströme und Quantenwerte organischer Farbstoffe mit auf die zu großen Elektrodenabstände zurückzuführen.

4. Photoströme

Über die an den Farbstoffen Rhodamin B und S, Chlorophyll, Agfa 9 und 10, FX 4, 78 und 79 sowie Pinacyanol bei Quer- und Längsfeldbelichtung durchgeführten lichtelektrischen Messungen muß im einzelnen auf die Seiten 84–124 der Originalarbeit verwiesen werden (43). Eine Übersicht der Photoströme bringt Tabelle 5.

Die Rhodamine B und S zeigen einen im Vergleich zu Triphenylmethanfarbstoffen trägheitslosen Photostrom (Vakuum 10^{-5} Torr). Unterschiede des photoelektrischen Verhaltens sublimierter und durch Abziehen des Lösungsmittels hergestellter Schichten treten, wie auch bei

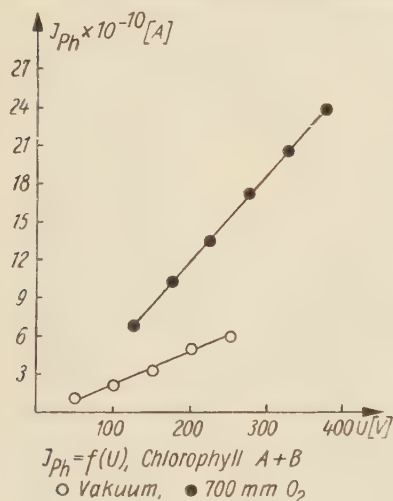


Abb. 8

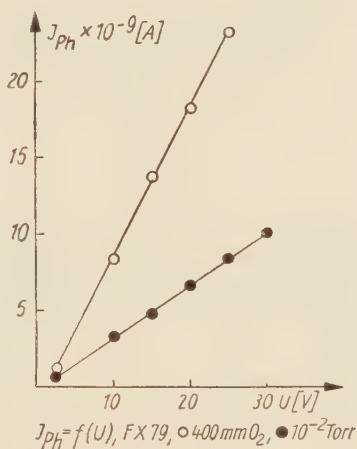


Abb. 9

Merocyaninen, nicht auf. Dies beweist eine zersetzungsfreie Sublimation des betreffenden Farbstoffes, zumal die beobachteten Dunkelströme ($\sim 10^{-9}$ A) dieser Schichten sehr klein sind.

Das zur Untersuchung verwendete Chlorophyll A + B ergibt gleich anderen Naturstoffen (Carotin, Xanthophyll usw.) leider nur sehr schlechte Schichten. Die Bestimmung der Quantenausbeute $\varphi = 10^{-4}$ stellt daher keinen endgültigen Wert dar, sie liegt mit Sicherheit zu tief. Chlorophyll ist vornehmlich als Sauerstoffleiter anzusprechen, wie aus Abb. 8 hervorgeht.

Die Merocyaninfarbstoffe Agfa 9 und 10, FX 4, 78 und 79 sind ebenfalls in die Reihe der Sauerstoffleiter (p-Typ) einzuordnen, siehe Abb. 9. Kennzeichen dieser in lichtelektrischer Hinsicht ähnlichen Verbindungen ist der äußerst trägheitslose Photo- und Abklingstrom (J_{ph} -Einsatz $< 10^{-3}$ sec) sowie ihr sehr kleiner Dunkelstrom. Die Untersuchungen werden zweckmäßig in Längsfeldanordnung durchgeführt, da hier J_{ph} -

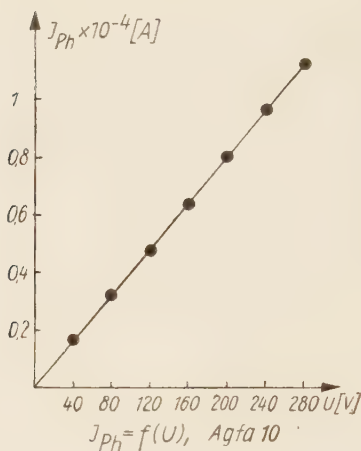


Abb. 10

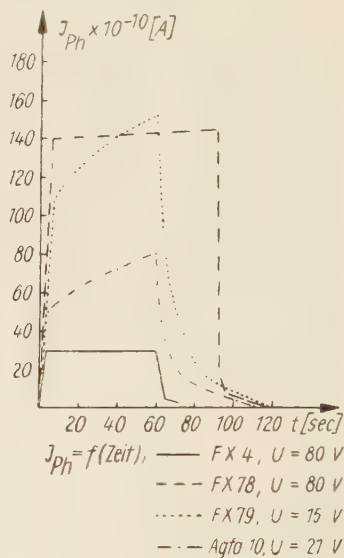


Abb. 11

Steigerungen bis zum Faktor 10000 auftreten; dabei lassen Längsfeldzellen nur 20% der durch die Beleuchtungsquelle gegebenen Lichtintensität die Farbstoffschicht erreichen, während der übrige Teil vom

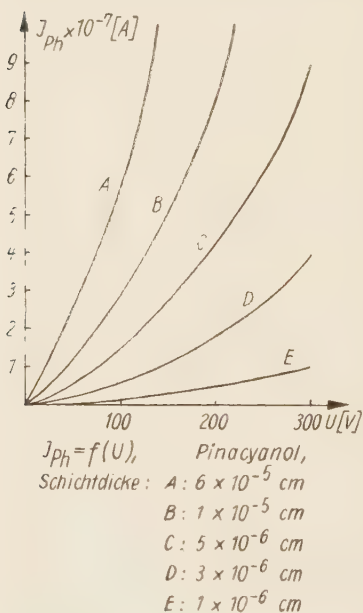


Abb. 12

Ag-Spiegel absorbiert und reflektiert wird — trotzdem können an einigen Farbstoffen Photoströme bis 10^{-4} A beobachtet werden, Abb. 10 zeigt $J_{Ph} = f(U)$ von Agfa 10. Die Farbstoffe Agfa 10 oder FX 79 bilden bereits bei Spannungen $< 10^{-2} \text{ V}$ Photoströme $> 10^{-9} \text{ A}$; das Evakuieren und Einlassen von O_2 ist ohne Schädigung der Schichten (Querfeldanordnung) beliebig oft wiederholbar, J_{Ph} nimmt meist bei mehrmaliger Belichtung zu. Das unterschiedliche Verhalten der Farbstoffe bei längerer Belichtung im Vakuum kann aus Abb. 11 entnommen werden; FX 4 und 78 zeichnen sich durch eine Konstanz ihrer Photoströme aus.

Ein gegenüber Triphenylmethanfarbstoffen abweichendes Verhalten liegt bei Pinacyanol vor. Dieser Farb-

stoff läßt mit zunehmender Spannung einen exponentiellen Anstieg des Photostromes erkennen, siehe Abb. 12 (Abnahme der Schichtdicke ergibt Abnahme des Photostromes, aber Zunahme der Quantenausbeute). Auch hinsichtlich seiner Belichtungs- und Verdunkelungsträgheit oder der Sauerstoffhemmung treten Unterschiede auf.

Tabelle 5

Farbstoff	Maximale Spannung in V	λ [Å]	O ₂ -Druck Torr	Querfeld = Q Längsfeld = L	$J_{Ph} \cdot 10^{-8}$ [A]
Kristallviolett	250	5910	10 ⁻⁵	Q	185
Malachitgrün	450	6170	10 ⁻⁵	Q	610
Parafuchsin	470	5465	10 ⁻⁵	Q	18
Brillantgrün	490	6230	10 ⁻⁵	Q	25
Hofmanns Violett . . .	570	5850	10 ⁻⁵	Q	38
Anilinblau . .	490	5975	10 ⁻⁵	Q	42
Pinacyanol . .	500	5900	10 ⁻⁵	Q	318
Rhodamin B .	110	5250	10 ⁻⁵	Q	2,4
Rhodamin B .	100	5250	10 ⁻⁵	L	40
Rhodamin S .	120	5250	10 ⁻⁵	L	0,5
Rhodamin S .	100	5250	10 ⁻²	L	2,7
Chlorophyll A + B . . .	360	weißes Licht	700	Q	0,23
Agfa 9	240	weißes Licht	700	Q	0,5
Agfa 10	160	5275	700	Q	4,7
Agfa 10	270	5275	10 ⁻²	L	12000
FX 4	80	6500	10 ⁻²	Q	0,5
FX 4	50	6500	10 ⁻²	L	10
FX 78	18	6500	700	Q	0,6
FX 78	15	6500	10 ⁻²	L	10
FX 79	21	5900	400	Q	2,5
FX 79	120	5900	10 ⁻²	L	6000

5. Freie Weglänge der Photoelektronen

Anorganische Kristalle (Silberhalogenide u. a.) zeigen im Gegensatz zu organischen Photoleitern schon bei Feldstärken < 6000 V/cm φ -Werte $> 10^{-1}$, ein Unterschied, der vielleicht durch die Differenz der freien Weglänge w der ausgelösten Photoelektronen bedingt ist. w sei dabei der von diesen Elektronen im Leitungsband sei Beginn ihrer Entstehung bis zur Rekombination mit dem Grundzustand oder dem Übergang in eine tieferliegende Haftstelle zurückgelegte Weg (w_0 = mittlere freie Weglänge im Einheitsfeld); z. B. liegt w für AgCl oder NaCl nach Lichtsondenmessungen von Hecht (35) bei 0,5 mm.

Da bisher noch keine diesbezüglichen Untersuchungen organischer

Farbstoffe vorlagen und die oben genannte Methode für organische Substanzen wenig geeignet ist, kommt folgendes Verfahren zur Anwendung.

Tabelle 6

Raster	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
<i>E</i> (V/cm)	7125	7125	7125	7125	7125
<i>U</i> (V) . .	750	300	140	70	20
<i>L</i> (cm) . .	0,08	0,04	0,02	0,01	0,003
<i>F</i> (qcm) . .	0,5	0,26	0,13	0,07	0,02
<i>l</i> (cm) . .	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
<i>J_{Ph}</i> (A) . .	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^{-8}$
<i>N_e</i>	$3,1 \cdot 10^{11}$	$3,1 \cdot 10^{11}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{11}$	$2,8 \cdot 10^{11}$
<i>N_q</i>	$371 \cdot 10^{12}$	$192 \cdot 10^{12}$	$96 \cdot 10^{12}$	$51 \cdot 10^{12}$	$15 \cdot 10^{12}$
φ	$0,09 \cdot 10^{-2}$	$0,16 \cdot 10^{-2}$	$0,34 \cdot 10^{-2}$	$0,66 \cdot 10^{-2}$	$1,57 \cdot 10^{-2}$

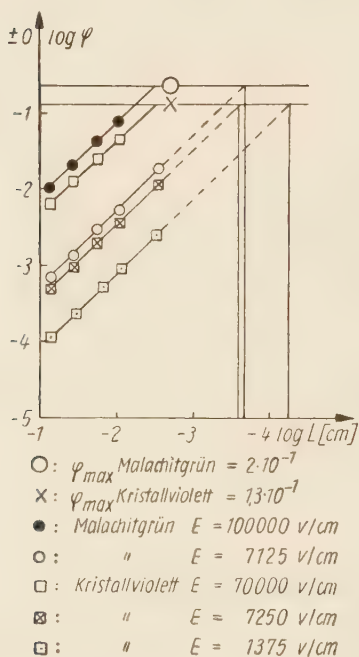


Abb. 13

Die mit Hilfe der bereits erwähnten 5 Rasterzellen (über Elektrodenabstand *L*, Elektrodenfläche *F* und Elektrodenlänge *l* siehe Tabelle 6) ermittelten φ -Werte von Malachitgrün und Kristallviolett — Tabelle 6 bringt als Beispiel eine Meßreihe von Malachitgrün — werden logarithmisch als Funktion der Elektrodenabstände *L* aufgetragen (Abb. 13), und die erhaltenen Geraden bis zum Schnittpunkt mit $\varphi_{\max}$ (Quantenausbeute, zu deren Bestimmung Sättigungsströme vorlagen) extrapoliert (gestrichelt gezeichnet). Die Projektion dieses Schnittpunktes auf die Abszisse ergibt dann *w* für die der Messung zugrunde liegenden Feldstärke.

Die Erhöhung von *E* bedingt somit eine Parallelverschiebung der $\log \varphi / \log L$ -Geraden nach oben, d. h. Vergrößerung von *w*, bis schließlich bei der zur Ausbildung von Sättigungsströmen nötigen Feldstärke *w* dem Elektroden-

abstand des verwendeten Rasters entspricht.

Tabelle 7 enthält einige der auf diese Weise bestimmten freien Weglängen und zum Vergleich Werte von AgCl.

Danach können die Photoelektronen organischer Farbstoffe bei kleineren Feldstärken (7000 V/cm) doch immerhin über mehr als 1000 Moleküle hinweg wandern, ein Ergebnis, welches mit Experimenten über den

Tabelle 7

Farbstoff	E (V/cm)	w (cm)	w_0 (cm)	λ (Å)
Kristallviolett	70000	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-7}$	5870
Kristallviolett	7250	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$0,35 \cdot 10^{-7}$	5870
Kristallviolett	1375	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-7}$	5870
Malachitgrün	100000	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-7}$	6220
Malachitgrün	7125	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-7}$	6220
AgCl	3120	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	5000

Energietransport in organischen Kristallen übereinstimmt — der Transport des angeregten Zustandes erstreckt sich über 100—1000 Moleküle (44, 45).

Die im Gegensatz zu anorganischen Photoleitern geringen w -Werte organischer Farbstoffe sind vermutlich auf zusätzliche, zwischen Grund- und Leitungsband befindliche Terme zurückzuführen, deren Existenz durch die Art der Temperaturabhängigkeit von Dunkel- und Photostrom (18, 46) angedeutet wird. Die durch Lichtenergie ins Leitungsband gehobenen Photoelektronen können nicht mehr ungehindert wandern, sondern verbleiben mehr oder weniger lang in flachen, dicht unterhalb des Leitungsbandes gelegenen Haftstellen, oder werden, wenn die angelegte Feldstärke nicht ausreicht, von diesen sogar ganz festgehalten. Damit ist aber die Verringerung der mittleren freien Weglänge organischer Farbstoffphotoelektronen gegeben.

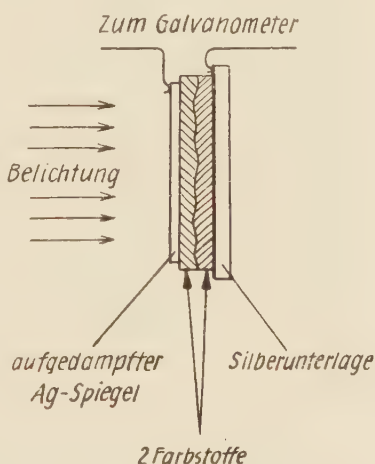


Abb. 14. Längsfeldversuchsanordnung

6. Farbstoffkombinationen

Die Belichtung zahlreicher Farbstoffpaare führt — bereits ohne Anwendung äußerer Spannungen — zur Ausbildung einer Leerlaufspannung und eines Kurzschlußstromes, der durch Anlegen einer die Flußrichtung fördernden Spannung beliebig vergrößert, bei Gegenpolung verringert oder sogar in seiner Flußrichtung umgekehrt werden kann (Abb. 17); Gleichrichtereigenschaften der Zellen sind dabei, wahrscheinlich infolge der geringen Schichtdicken ($< 10^{-5}$ cm), nicht zu beobachten.

Tabelle 8 enthält die zur lichtelektrischen Untersuchung verwendeten Farbstoffkombinationen, die damit erhaltenen Kurzschlußströme J_0

und Leerlaufspannungen E_{∞} , sowie die resultierenden Stromrichtungen. Da Sauerstoffzugabe eine Schädigung des Ag-Spiegels und damit Komplikationen hervorruft, erfolgen die Messungen bei 10^{-2} bis 10^{-5} Torr in einer aus Abb. 14 ersichtlichen Längsfeldversuchsanordnung.

Tabelle 8

Farbstoffpaare	Stromrichtung	$J_0 \cdot 10^{-9}$ [A]	E_{∞} [mV]
Rhodamin B + Kristallviolett	→	3,0	—
Rhodamin B + Pinacyanol	←	2,0	—
Rhodamin B + Pinachrom	←	2,0	—
Rhodamin B + Phloxin	←	0,9	—
Rhodamin B + Malachitgrün	→	2,0	—
Rhodamin B + Parafuchsin	→	10,0	—
Rhodamin B + FX 79	←	17,0	0,3
FX 79 + Rhodamin B	→	1,5	—
FX 79 + Parafuchsin	→	5,0	0,1
FX 79 + Malachitgrün	→	51,5	2,0
FX 79 + Kristallviolett	→	63,0	0,4
FX 79 + Pinacyanol	←	1,0	—
FX 79 + Pinachrom	←	0,5	—
FX 79 + Agfa 10	→	0,1	—
Agfa 10 + FX 79	←	0,1	0,1
Agfa 10 + Malachitgrün	→	35,5	0,8

Größenordnungsmäßig stimmen die hier ermittelten J_0 und E_{∞} -Werte mit denen organischer Farbstoffsperrschichtphotozellen überein, obwohl beiden Erscheinungen kaum der gleiche Mechanismus zugrunde liegt, da die am System Metall/Farbstoff/Metall gemessenen Photospannungen die Anwesenheit von O_2 verlangen (13).

Bei Kombination n- und p- leitender Farbstoffe fließt der durch Belichtung erzeugte Kurzschlußstrom immer in Richtung zum n-Leiter, jedoch treten auch innerhalb gleicher Farbstoffgruppen geringe Kurzschlußströme und Leerlaufspannungen auf.

Zu erwähnen ist noch der völlig trägheitslose Kurzschluß- und Abklingstrom solcher Systeme, die Konstanz von J_0 auch bei anhaltender Lichteinwirkung (> 15 Min.) oder die Reversibilität des Effektes bei vielen Belichtungen.

Die Entstehung der Photo-EMK anorganischer Photoelemente ist u. a. von Schottky (47), van Geel (48), Wilson (49), Frenkel (50), Mott (51) und Lehovc (52) gedeutet worden. Ohne auf Einzelheiten dieser Theorien näher einzugehen, sei erwähnt, daß durch Kontakt zwischen Metall und Photoleiter eine Verschiebung ihrer Energieniveaus innerhalb der Berührungszone angenommen wird; bei Übertragung dieser Vorstellung auf organische „Zweifarbstoffzellen“ müßte dann eben-

falls eine Verschiebung der Grund- und Leitungsbänder, hier allerdings innerhalb der Berührungszone der beiden Farbstoffe, erfolgen. Damit wäre das Auftreten einer Leerlaufspannung bei Belichtung sowie die für bestimmte Farbstoffpaare charakteristische Kurzschlußstromrichtung erklärt.

Ob und inwieweit aber ein derartiger Mechanismus für den hier beschriebenen Effekt verantwortlich ist, müssen erst weitere Untersuchungen klären.

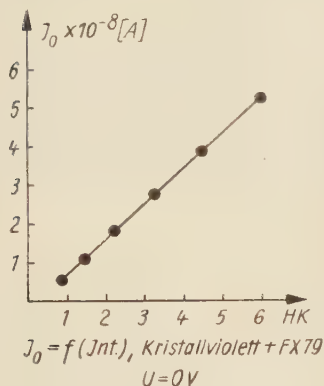


Abb. 15

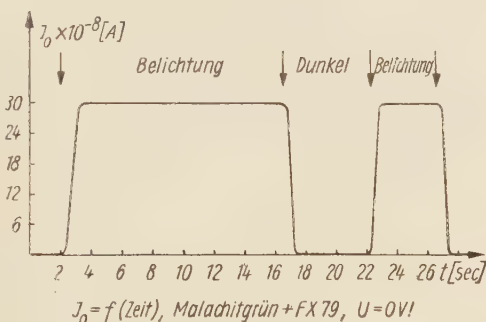


Abb. 16

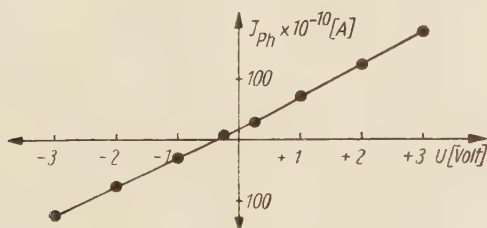


Abb. 17

Zusammenfassung

1. Durch Prüfung der lichtelektrischen Eigenschaften gereinigter Triphenylmethanfarbstoffe wird bewiesen, daß die Photoelektrizität der Farbstoffe nicht auf undefinierbare Verunreinigungen, sondern auf einen echten Photoeffekt der Farbstoffmoleküle zurückzuführen ist und chromatographisch entfernbare Verunreinigungen als Haftstellen ausscheiden.

2. Die Verwendung empfindlicher Quer- und Längsfeldzellen läßt Sättigungsströme an Kristallviolett und Malachitgrün entstehen und ergibt für mehrere Farbstoffe φ -Werte $> 0,1$, die Quantenausbeute

nimmt dabei mit abnehmender Schichtdicke, abnehmendem Elektrodenabstand und steigendem Methylierungsgrad (der Triphenylmethanfarbstoffe) zu. Merocyaninfarbstoffe bilden in Längsfeldanordnung mit aufgedampfter Vorderelektrode Photoströme $> 10^{-4}$ A aus und zeigen sehr geringe Dunkel- und fast völlig trägheitslose Photo- und Abklingströme.

3. Die Bestimmung der mittleren freien Weglänge organischer Photoelektronen läßt erkennen, daß die im Anregungszustand befindlichen Elektronen unter der Wirkung eines elektrischen Feldes über viele Moleküle hinweg wandern können.

4. Bei Belichtung von Metall/Farbstoff 1/Farbstoff 2/Metall-Zellen im Vakuum entstehen Leerlaufspannungen und Kurzschlußströme, die bei Kombination von Farbstoffen des n- und p-Typs Werte bis zu 2 mV und $6 \cdot 10^{-8}$ A annehmen; für die Ausbildung des Effektes scheint die Grenzschicht Farbstoff 1/Farbstoff 2 selbst verantwortlich zu sein.

Schrifttum

1. Becquerel, E., *Compt. rend.* **9**, 561 (1839). — 2. Gudden, B. und R. Pohl, *Zschr. Physik* **2**, 181 (1920; **6**, 248 (1921)). — 3. Hallwachs, W., *Wied. Ann.* **33**, 301 (1888). — 4. Lange, B., *Phys. Zschr.* **31**, 139, 964 (1930). — 5. Dember, H., *Phys. Zschr.* **32**, 554 (1931). — 6. Zcodro, N., *Ber. Acad. Wiss. UdSSR* **6**, 727 (1919). — 7. Wartanjan, A. T., *J. phys. Chem. UdSSR* **20**, 1065 (1946). — 8. Nelson, R. C., *J. Chem. Phys.* **19**, 798 (1951). — 9. Petricaln, A., *C.* **1930**, **11**, 2774; *Zschr. Phys. Chem. Abt. B* **10**, 9 (1930). — 10. Matejek, R., *Zschr. Elektrochem. Ber. Bunsenges.* **61**, 2, 281 (1957). — 11. Wartanjan, A. T., *J. Phys. Chem.* **22**, 769 (1948). — 12. Noddack, W., und H. Meier, *Zschr. Elektrochem. Ber. Bunsenges.* **57**, 8, 691 (1953). — 13. Meier, H., *Zschr. wiss. Phot.* **50**, **II**, 1, 301 (1955). — 14. Meier, H., *Zschr. Elektrochem. Ber. Bunsenges.* **58**, 10, 859 (1954). — 15. Meier, H., *Zschr. Elektrochem. Ber. Bunsenges.* **59**, 10, 1029 (1955). — 16. Meier, H., *Zschr. wiss. Phot.* **53**, 1, 1 (1958). — 17. Meier, H., *Zschr. wiss. Phot.* **53**, 7, 117 (1959). — 18. Meier, H., *Zschr. phys. Chem.* **208**, 325 (1958). — 19. Meier, H., *Zschr. phys. Chem.* **212**, 73 (1959). — 20. Meier, H., Über das lichtelektrische Verhalten der Sensibilisatorfarbstoffe. Dissertation Mainz 1954. — 21. Noddack, W., H. Meier und A. Haus, *Zschr. phys. Chem. N. F.* **20**, 3/4, 233 (1959). — 22. Müller, E. W., *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **27**, 290 (1953). — 23. Amsler, H., *Zschr. Elektrochem. Ber. Bunsenges.* **57**, 801 (1953). — 24. Foerster, F., *Elektrochemie wäßriger Lösungen*. J. Barth Verlag, Leipzig 1922. — 25. Weigl, J. W., *J. Chem. Phys.* **24**, 883 (1956). — 26. Spenke, E., *Elektronische Halbleiter*. Springer-Verlag 1955, 2. — 27. Zechmeister, L., und L. v. Cholnoky, *Die chromatographische Adsorptionsmethode*. Wien 1938. — 28. Lederer, E., *Chromatography, A Review of Principles and Applications* 1957. — 29. Tswett, M., *Ber. Dtsch. Botan. Ges.* **24**, 71 (1907). — 30. Ruggli, P., und P. Jensen, *Helv. Chim. Acta* **18**, 624 (1935). — 31. Nelson, R. C., *J. opt. Soc. Amer.* **46**, 10 (1956). — 32. Dörr, F., *Zschr. Naturforsch.* **13**, 257 (1958). — 33. Noddack, W., G. Eckert und H. Meier, *Zschr. Elektrochem. Ber. Bunsenges.* **56**, 8, 735 (1952). — 34. Gudden, B., *Lichtelek-*

trische Erscheinungen. Springer-Verlag, Berlin 1928. — 35. Hecht, K., Zschr. Physik **77**, 235 (1932). — 36. Eckert, G., Zschr. wiss. Phot. **49**, 7, 220 (1953). — 37. Hlucka, F., C. **1933**, I, 3419; Zschr. Physik. **81**, 66 (1933). — 38. Noddack, W., und H. Meier, Zschr. Elektrochem. Ber. Bunsenges. **63**, 8, 971 (1959). — 39. Meier, H. Noch nicht veröffentlicht. — 40. Markownikow, W. W., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 4249 (1905). — 41. Mulliken, R. S., J. chem. Phys. **7**, 339 (1939). — 42. Noddack, W., H. Meier und A. Haus, Zschr. phys. Chem. **212**, 55 (1959). — 43. Haus, A., Photoelektrische Untersuchungen organischer Farbstoffe. Disertation Erlangen 1960. — 44. Förster, T., Ann. Phys. **55** (1948). — 45. Kallmann, H., und M. Furst, Phys. Rev. **79**, 857 (1950); **81**, 853 (1951). — 46. Meier, H., Zschr. phys. Chem. **208**, 340 (1958). — 47. Schottky, W., Zschr. Phys. **14**, 63 (1923). — 48. van Geel, W. Ch., Ver. Kon. Vlaam. Akad. Weet. Belgien **1947**, 172. — 49. Wilson, A. H., Proc. Roy. Soc., London (A) **1932**, 487. — 50. Frenkel, J., und A. Joffe, Phys. Zschr. Sowjetunion **1**, 60 (1932). — 51. Mott, N. F., Proc. Roy. Soc., London **171**, 27 (1939). — 52. Lehovec, K., Phys. Rev. **2**, 74, 463 (1948).

Bei der Redaktion eingegangen: 28. 11. 1960

Anschrift der Verfasser:

Bamberg, Concordiastr. 28, Staatl. Forschungsinstitut für Geochemie

LEBENS LAUF

Am 1. Januar 1930 wurde ich als Sohn des Chemikers Dr. Erich Haus und seiner Ehefrau Hildegard Haus, geb. Gross, in Bamberg geboren. In Berlin besuchte ich die Volksschule, und von 1940 bis Kriegsende Oberschulen in Berlin, Erlangen und Bamberg.

1948 legte ich nach dreijähriger Lehrzeit bei A. Kohmann, Bamberg, die Gesellenprüfung im Wagnerhandwerk ab.

In Abendkursen der Volkshochschule bereitete ich mich auf die Reifeprüfung vor, und bestand diese 1951 an der Aufbauschule Bamberg.

Danach arbeitete ich beim Arbeitsamt, der Bundespost und im Bauhandwerk.

Von 1952 - 57 studierte ich in Bamberg und Erlangen Chemie.

Diplom - und Doktorarbeit führte ich bei Professor Dr. W. Noddack am staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie in Bamberg durch.

